

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06526002 **Image available**

COLOR FILTER AND ORGANIC MULTICOLOR LIGHT EMITTING ELEMENT

PUB. NO.: 2000-111721 [JP 2000111721 A]

PUBLISHED: April 21, 2000 (20000421)

INVENTOR(s): KANNO TOSHIYUKI
 TOMIUCHI YOSHIMASA
 KAWAGUCHI GOJI

APPLICANT(s): FUJI ELECTRIC CO LTD

APPL. NO.: 10-278146 [JP 98278146]

FILED: September 30, 1998 (19980930)

INTL CLASS: G02B-005/20; H05B-033/12

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color filter having a protective layer which is excellent in transparency, adhesion property, heat resistance, water resistance, chemical resistance, high hardness, smoothness and productivity in succeeding processes and which gives no influences on a color conversion pattern layer, and to provide an org. multicolor light-emitting display device having the color filter above described.

SOLUTION: This color filter consists of a transparent supporting substrate 1, pattern layer 2 formed on the supporting substrate 1 by patterning a resin film containing dyes, protective layer 4 which covers the supporting substrate 1 and pattern layer 2 and is formed as a transparent and flat film, and transparent electrode 3 formed on the protective layer 4. The protective layer 4 is formed by wet film forming method of a mixture of a polymerizable component (a) and (b) metal-contg. compds., and then subjecting the film to crosslinking polymn. by radiation and/or heat. The polymerizable component contains monomers, oligomers and/or polymers which have hydroxyl groups, carboxyl groups or amino groups and which are polymerizable with radiation and/or heat.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

Partial Translation of JP2000-11172 (Paragraphs 0014-0015)

[0014] As a method for displaying multiple colors using an organic EL element, the following are proposed: ① a thing by which organic EL elements of three primary colors are patterned in turn and disposed over a plain surface; ② a thing by which color filters of three primary colors (red, green, and blue) is located in an organic white light emitting element; ③ a method by which a color conversion filter utilizing fluorescent pigment is located in an organic blue light emitting element to conduct color conversion from blue light to fluorescence (green and red) with longer wavelength to emit light of three primary colors (Japanese Patent Laid-Open No. Hei 3-152897 and Japanese Patent Laid-Open No. Hei 5-258860); ④ a microcavity system; ⑤ an RGB light emission laminating system; ⑥ a voltage control system; and the like.

[0015] However, in the case of ① where organic EL elements of three primary colors are patterned in turn and disposed over a plain surface, each organic EL element layer is patterned by a photolithography method (hereinafter, abbreviated as "photolitho method"); therefore, efficiency of the element itself is drastically reduced by a development step in which exposure is conducted repeatedly. In addition, due to reasons such as a step being extremely complicated, mass production is difficult. Further, a material with high luminous efficiency of each color has not been obtained, and in particular, the luminous efficiency of red is low in the present circumstances; therefore, a practical application has not been achieved. Next, the system of ④ has a problem in that a process is complicated. Although the system of ⑤ is ideal in terms of display quality or utilization efficiency, a fine pattern and a driving method are realistically difficult. Further, as for the system of ⑥, there are many problems with respect to a range of color change by a voltage, a gray scale display, and the like. In view of the foregoing, it can be said that the techniques of ② and ③, which are color filter systems, are realistic, and a practical application can be achieved.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-111721

(P 2 0 0 0 - 1 1 1 7 2 1 A)

(43) 公開日 平成12年4月21日(2000.4.21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G02B 5/20	101	G02B 5/20	101 2H048
H05B 33/12		H05B 33/12	E 3K007

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全14頁)

(21) 出願番号 特願平10-278146

(22) 出願日 平成10年9月30日(1998.9.30)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 菅野 敏之

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 富内 芳昌

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100096714

弁理士 本多 一郎 (外1名)

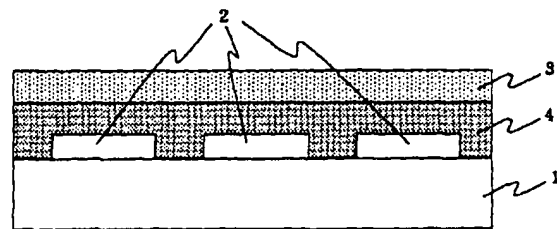
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルターおよび有機多色発光表示素子

(57) 【要約】

【課題】 透明性、密着性、耐熱・水・薬品性、高硬度性、平滑性、後工程での生産に優れ、しかも色変換パターン層への影響のない保護層を有するカラーフィルターおよびこれを具備する有機多色発光表示素子を提供する。

【解決手段】 透明な支持基板と、該支持基板上に配置され、色素を含有する樹脂膜をパターン化して形成されたパターン層と、該支持基板および該パターン層を被覆して、透明かつ平坦に成膜された保護層と、該保護層上に形成された透明電極とを備えたカラーフィルターにおいて、前記保護層が、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有する放射線および/または熱重合性のモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーを含む重合性成分(a)と、金属含有化合物(b)とが混合され湿式法で成膜された後、放射線および/または熱による架橋型重合反応により形成されてなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な支持基板と、該支持基板上に配置され、色素を含有する樹脂膜をパターン化して形成されたパターン層と、該支持基板および該パターン層を被覆して、透明かつ平坦に成膜された保護層と、該保護層上に形成された透明電極とを備えたカラーフィルターにおいて、

前記保護層が、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有する放射線および/または熱重合性のモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーを含む重合性成分

(a)と、金属原子との間で形成された炭素数1~18のアルコキシド、フェノキシド、アシレートまたはキレートからなる金属含有化合物(b)とが混合され湿式法で成膜された後、放射線および/または熱による架橋型重合反応により形成されてなることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項2】 前記放射線および/または熱重合性モノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーが(メタ)アクリロイル基を有し、かつ前記金属原子がAl、Zr、Si、In、Zn、Ni、TiおよびCuからなる群から選ばれた請求項1記載のカラーフィルター。

【請求項3】 前記保護層に前記金属含有化合物(b)が、前記放射線および/または熱重合性のモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマー100重量部に対して1~100重量部の範囲内で含まれる請求項1または2記載のカラーフィルター。

【請求項4】 前記保護層が、ガラス転移温度が140℃以上、膜厚が15μm以下、表面の平坦化の凹凸が0.2μm以下である請求項1~3のうちのいずれか一項記載のカラーフィルター。

【請求項5】 前記パターン層に含まれる色素の少なくとも一部が、色変換機能を有する色素からなる請求項1~4のうちのいずれか一項記載のカラーフィルター。

【請求項6】 カラーフィルター上に、電荷を注入することにより発光する有機発光層を配設する有機エレクトロルミネッセンス素子を備え、該カラーフィルターが前記有機発光層からの発光により多色発光する有機多色発光表示素子において、

前記カラーフィルターとして、請求項1~5のうちのいずれか一項記載のカラーフィルターを具備することを特徴とする有機多色発光表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高精細、耐環境性および生産性に優れた多色表示を可能とするカラーフィルターおよび該カラーフィルターを具備する有機多色発光表示素子に関する。詳しくは、イメージセンサー、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサー、テレビ、ファクシミリ、オーディオ、ビデオ、カーナビゲーション、電機卓上計算機、電話機、携帯端末機および産

業用の計器類等の表示用のカラーフィルターおよび該カラーフィルターを具備する有機多色発光表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報の多様化が進んでいる。その中で固体撮像素子をはじめ情報分野における表示デバイスには「美、軽、薄、優」が求められ、さらに低消費電力、高速応答へ向けて活発な研究開発が進められている。特に、高精細なフルカラー化への表示デバイスの考

10 案が広くなされている。

【0003】固体撮像素子におけるカラー画像用素子や、1980年当初に開発された液晶表示デバイスが実用化されてから、これら素子をフルカラー化する上で、図1に示すようなカラーフィルターは不可欠な部材である。図1に示すカラーフィルターでは、支持基板1上に色分解パターン層2が設けられ、さらにその上に保護層4と透明電極3とが設けられている。

【0004】このカラーフィルターには、①カラードットの高精細、高透過、高コントラスト化、②ブラックマトリックスの高光学濃度と高精細化、③耐久性、平坦性、④後の製造工程における耐薬品性、耐熱性、⑤量産性等の性能が要求される。

【0005】かかるカラーフィルターの製造方法には、①染色法、②顔料分散法、③印刷法等がある。これらのうち、①の染色法は、ゼラチンに代表される染色可能なレジストを各波長の染料で染色液中にて染色させることから、精細な色と高透過率である特徴を有するが、耐光性、耐熱性、耐薬品性および防湿性に劣る。また、②の顔料分散法は、アクリル樹脂に代表されるレジスト材にフタロシアニン系(青、グリーン)、アントラキノン系(赤)等の顔料を平均粒径0.1μm以下に微細化して、カラーレジストをパターン化する。そのために、染色法に比べ耐性は良好であるが、光透過性に劣る。また、露光の際に酸素遮断膜を使用することから工程がかかることとともに、微細なパターン性能が若干落ちる。さらに、③の印刷法は簡便な方法ではあるが、表面性が悪く、精細な色を出すことが困難であり、また微細なパターン形成が得にくい。

【0006】以上の方法等で形成された色変換パターン層におけるラインパターンにおいて、保護層(保護膜)として要求されるのは、

①着色材(染料、顔料)への影響(退色、色調変化等)がないこと、

②パターンの変形を起こさないこと、

③パターン層と支持基板に密着性がよく、透明電極層をはじめとした後の工程で形成された層とも密着性がよいこと、

④透過率がよいこと(可視に吸収がないこと)、

⑤耐熱性、耐薬品性、耐水性等がよいこと、

⑥表面の平滑性がよく且つ硬度が高いこと、

50

⑦透明電極層等の後工程に耐えること、などの化学的、光学的、機械的な性能である。これらの要求性能に対して、液晶用等の保護層として下記に挙げる材料が提案されている。

【0007】即ち、ラインパターンの形状を維持し、色素への化学的な影響が少なく、基板の絶縁化、平坦化、あるいは発光素子の物理的、機械的な破壊を防止する保護層形成材料としては、アクリル系樹脂（特開昭60-216307号）、エポキシ系樹脂（特開平4-97102号、特公平3-8652号）、ポリイミド系樹脂（特開平1-229203号）、シリコン系樹脂（特開平6-19216号、特開平8-279394号、特開平9-49902号）など多種多様なコート剤が提案されている。

【0008】しかし、上記材料は、膜を形成するために紫外線照射や200℃以上の高温での熱処理が必要であることから、下地となる色分解パターン層の色素の特性を低下させずに、高精細のパターンを維持し、端部段差部を維持して高平坦化を図り、且つ後の製造工程に耐えられる保護層を形成することは非常に困難であり、保護層に対する上記要求性能および優れた量産性という課題はいまだに十分な解決に至っていない。

【0009】これまでは液晶表示素子等に対するカラーフィルターやその保護層について説明してきたが、視野角依存性、高速応答性等の特徴を有する素子として、1980年の後半にタン（Tan）らによって、有機分子の薄膜積層構造を有し印加電圧10Vにおいて1000cd/m²以上の高輝度が得られる積層型有機エレクトロルミネッセンス（以下「有機EL」という）素子が報告されてから（Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)）、有機EL素子は実用化に向けての研究が活発に行われ、また有機高分子材料を用いた同様の素子も活発に開発が進められている。その結果、有機EL素子に対するカラーフィルターの研究開発も活発に行われるようになってきた。

【0010】有機EL素子は低電圧で高い電流密度が実現できるため、無機EL素子やLEDに比べて高い発光輝度と発光効率が期待でき、さらに自発光型素子である。したがって、有機EL素子を用いた多色発光表示素子は、①高輝度と高コントラスト、②低電圧駆動と高い発光効率、③高解像度、④高視野性、⑤速い応答速度、⑥微細化とカラー化、⑦軽さと薄さ等の優れた特徴を期待でき、以上の点から「美、軽、薄、優」なフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。

【0011】有機EL発光素子の構成は、透明電極上に有機高分子薄膜を積層する、代表的な積層構造をとり、例えば、

(1) 陽極（透明電極）／有機発光層／陰極（電極）

(2) 陽極（透明電極）／正孔注入層／有機発光層／陰極（電極）

(3) 陽極（透明電極）／有機発光層／電子注入層／陰極（電極）

(4) 陽極（透明電極）／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極（電極）

などの層構成が挙げられ、かかる層構成は、特開平5-21163号、特開平5-114487号、特開平5-94876号、特開平5-94877号、特開平5-125360号、特開平5-134430号、特開平6-200242号、特開平6-234969号、特開平7-11245号、特開平7-11246号、特開平7-142168号、特開平7-282975号、特開平8-213171号、特開平8-227276号、特開平8-236273号、特開平8-279394号、特開平8-302340号、特開平8-315981号、特開平9-022782号、特開平9-102393号、特開平9-153395号、特開平9-204983号、特開平9-204984号、特開平9-204985号、特開平9-209127号、特開平9-232075号、特開平9-272864号、特開平9-283279号、特開平9-293589号、特開平9-298090号、特開平9-306666号、特開平9-306668号、特開平9-330791号、特開平9-330792号、特開平10-012378号、特開平10-012379号、特開平10-012380号、特開平10-012383号、特開平10-022072号、特開平10-022076号、特開平10-039792号、特開平10-069981号、特開平10-083889号、特開平10-092583号、特開平10-106746号、特開平10-106753号、特開平10-125471号、特開平10-125472号、特開平10-125473号等の各公報に開示された手法にて形成することができる。

【0012】かかる有機EL素子の課題は、①内部にキャリアを有しない有機絶縁体からなるが故に外部から効率よくキャリアを注入しなければいけないこと、②注入された正孔／電子キャリアの輸送効率の向上と再結合の確率を高め発光効率の向上を図ること、③有機薄膜材料が熱、水分、ガス等による膜質の変化を防ぎ得、物理的、化学的に安定で、形成された膜の界面、表面が平滑であること、さらに重要な点として④多色発光のカラーバランス、高輝度と高発光効率を得ること、が必要であるということが挙げられる。

【0013】しかし、今日では、既に東北バイオニア社によって車搭載用の緑色モノクロ有機ELディスプレイが1997年の11月より製品化されており、今後は多様化する社会のニーズに応えるべく、高速応答性、多色表示、高精細なフルカラー表示として有機EL素子ディスプレイの実用化が急がれる。特に、高性能表示デバイスとしてかせない性能は精細なカラー表示機能である

照)。

【0014】有機EL素子を用いた多色表示の方法としては、①三原色の有機EL素子を順次バタニングして平面上に配設したもの、②白色有機発光素子に三原色(赤、緑、青)のカラーフィルターを設置したもの、③青色有機発光素子に、蛍光色素を利用した色変換フィルターを設置して、青色光をより長波長の蛍光(緑、赤)へ色変換させて三原色を発光する方法(特開平3-152897号、特開平5-258860号公報)、④マイクロキャピティ方式、⑤RGB発光積層方式、⑥電圧制御方式等が提案されている。

【0015】しかし、①の三原色の有機EL素子を順次バタニングして平面上に配設した場合、各有機EL素子層のバタニングはフォトリソグラフィ法(以下「フォトリソ法」と略す)で行われるため、繰り返し暴露される現像工程によって素子自身の効率が大きく低下する。また、工程的にも非常に複雑なものとなる等の理由から、量産が困難である。さらに、各色の発光効率の高い材料が得られておらず、特に赤色の発光効率が現状では低いことから、実用化に至っていない。次に、④の方式は、プロセスが複雑であるという問題がある。また、⑤の方式は、表示品位や利用効率の点では理想的であるが、精細なパターンと駆動方式が現実的には困難である。さらに、⑥の方式は、電圧による色の変化の範囲や階調表示等の面で多くの問題がある。以上の点を踏まえると、カラーフィルター方式の②および③の技術が現実的で実用化が可能であるといえる。

【0016】しかし、これらのうち、②の白色有機発光素子を利用したカラーフィルター方式では三原色の一色の発光効率が3分の1に制限されてしまい、効率の面で不利である。さらに、十分な輝度を安定して得られる白色有機発光素子がいまだ得られていないのが現状である。なお、かかるカラーフィルターは、上述の液晶用と類似のタイプのものが使用可能であるが、後の製造工程に耐えられ、且つ光学的、物理的、化学的、機械的に優れた保護層が要求され、いまだに十分に実用に耐え得るものは得られていない。

【0017】③の色変換方式のカラーフィルターは、発光素子の有機色は白色に限定されず、より輝度の高い有機発光素子を光源に用いることができ、特に青色発光の素子を用いた色変換方式では長波長への変換効率を60%以上得ることが可能となり、原理上最も効率的である。この方式のカラーフィルターは、図2に示すようになる。即ち、支持基板1上に色変換パターン層2が設けられ、さらにその上に保護層4と透明電極3とが設けられている。

【0018】この蛍光色素を利用したカラーフィルターを設置して、青色光をより長波長の蛍光(緑、赤)へ色変換させて三原色を発光する方法としては、有機EL素子の発光域の光を吸収し、可視光域の蛍光を発光する蛍

光材料をフィルターに用いる色変換方式が提案されている(特開平3-152897号、特開平5-258860号)。かかる蛍光体層を設置する色変換方式の利点は、蛍光体の吸収効率と蛍光効率の積で発光効率が決定されるため、吸収効率と蛍光効率が高い蛍光体を使用すれば、変換効率が非常に高い高効率な三原色発光が可能となることである。以上の理由から、蛍光体層による色変換を利用した三原色表示法が最も有利で実用化に近いと期待されている。

【0019】上記③の色変換方式のカラーフィルターについての課題は、上述した有機EL素子自体の課題と、色変換効率の高い変換色素の開発や該色素の化学的、機械的、物理的耐性に優れ、微細なパターン形成を可能とし、且つ後の製造工程に対する耐性に優れたカラーフィルターの開発である。

【0020】より具体的には、色変換カラーフィルター方式で多色発光表示素子化する場合、上述の液晶表示デバイスでもいえることであるが、特に、色変換カラーフィルターと有機EL素子との間の距離が挙げられる。この距離が広くなるに従い、隣接するピクセルの発光が漏れ易くなるため、視野角特性は悪くなる。従って、色変換パターン層と有機EL素子間の距離は短い程、視野角特性が良好となる。このことから、本来は色変換パターン層の上面へ直接透明電極、および有機EL素子発光層を形成することが光学的に望ましい。

【0021】また、有機EL素子の発光を、目的の波長の光に変換する色変換カラーフィルターは、変換目的で使用される色変換色素が特定波長の光、水分、熱、有機溶剤に非常に弱く、これらにより容易に機能を失活してしまうことから、多色発光表示素子の構成およびカラーフィルターの製作法には様々な制約を伴うことが挙げられる。

【0022】色変換カラーフィルターに用いられる変換色素には、例えば特開平8-78158号、特開平8-222369号、特開平8-286033号、特開平9-106888号、特開平9-208944号、特開平9-245511号、特開平9-330793号、特開平10-12379号等の公報に開示されているローダミン系、ビリジン系、オキサジン系、クマリン系色素、シアニン系等の蛍光色素が使用される。

【0023】上述したように、蛍光色素は、光、熱、あるいは有機溶剤の影響により、しばしば蛍光波長の変化や消光を起こすことが知られている。また、光反応の際に開始剤や反応性モノマーから発生するラジカル種やイオン種によっても脱色したり、消光を起こすことがある(特開平7-268010号公報)。従って、色変換パターン層の上面へ直接透明電極および有機EL素子発光層を形成しようとした場合、透明電極のスパッタ工程で生じる熱やプラズマ、あるいは透明電極バタニングの際に使用する剥離液等により、色変換パターン層が容易

にその機能を消失してしまうという問題がある。

【0024】かかる色変換パターン層は、上記色素に対するマトリックス材料として高透明性で色素に対して化学的な影響がないものが好ましく、例えば特開平8-222369号公報に記載されているものを挙げることができ、またポリビニルアルコール系、ポリアクリレート系、ポリアミド系、エポキシ系、ポリウレタン系等に代表される、液晶用に用いられている樹脂系も用いられる。例えば、フォトリソ法が適用できる感光性樹脂としては(メタ)アクリル系、ポリケイ皮酸系、環化ゴム系等の反応性ビニル基を有するレジスト材料が挙げられる。また、無機蛍光体の場合と同様に、有機蛍光色素を液状レジスト(感光性ポリマー)中に分散、可溶させ、これをスピコート法でパターンニングする方法(特開平5-198921号、特開平5-258860号公報)、ロールコート法や印刷法等、上述のカラーフィルターの製造法の使用が容易に類推でき、またパターンニング法は上記印刷法やフォトリソ法等が用いられ、特にフォトリソ法が高精細なパターンニング法として好ましいといえる。

【0025】しかし、上述のようにして色変換パターン層を形成する場合、各色に対応する蛍光材料の変換性能(効率/色調)の違いにより、所望の色調を得るためには各色の色変換層の膜厚が異なるという問題が生ずる。即ち、図3に示すように透明基板1上の色変換パターン層2に段差を生じる。この段差上へ直接透明電極3および有機EL素子層を形成すると、上述したように、この色変換パターン層の段差や色素の特性から後の製造工程において、電極の断線や変換色素およびパターンニング形状へのダメージ等をはじめ、光学的に有機発光層の膜厚ムラが発生し易くなり、カラーフィルターの機能性を低減させるとともに、有機EL素子層の安定した発光が得られなくなる。この結果、高精細な多色発光表示素子が得られないという問題が生じる。

【0026】以上の点から、色変換パターン層2上に直接透明電極3を形成することは、非常に困難となる。故に、色変換パターン層2と透明電極3との間に保護層4を設けることが必要条件となり、発光特性、視野角特性、色再現性、保存安定性、駆動安定性等の良好な多色発光表示素子を実用化に導く上で重要な役割を担うことになる。

【0027】かかる保護層に要求される特性としては、上述の液晶用表示素子用として代表されるカラーフィルターの保護層に対する要求項目に加え、上述したように変換色素には光、熱、溶剤等に対する制約があり、また色変換パターン層に段差がある等の点から、特に下記の性能がさらに要求される。

【0028】即ち、(i) 蛍光体層のパターン侵食や機能性の失活を起こさないこと、(ii) 色変換パターン層の段差を埋めることができ、視野角特性を良好に保つた

めに、できるだけ薄い膜厚(数 μm 程度)の成膜が可能なこと、(iii) 光透過性がよいこと、(iv) 耐熱性があること、(v) 表面に突起等のない高平滑性であること、(vi) 色変換パターン層および基板との密着性が良好であること、(vii) 耐薬品性に優れていること、(viii) 防湿性に優れていること、(ix) 残留モノマーや溶剤などの脱ガスがないこと、(x) ある程度の機械的強度を備えていること、(xi) 膜に異物の突起がないこと、(xii) 後の製造工程に耐えること等が挙げられる。以上の特性を満たす保護層は、有機EL素子層からの発光を減衰または散乱されずに効率よく色変換層に吸収させることのできる透明であり、電気的に絶縁性を有し、且つ色変換パターン層の膜厚段差(凹凸)を平坦化するのみならず、外部からの光や薬品、溶剤等の化学的要因や衝撃、積層等における応力等の物理的、機械的要因から色変換パターン層を保護する役割を果たすことができ、色変換特性や有機発光素子の寿命安定性にも悪影響を与えない多色発光表示素子の実用化が可能となる。

【0029】この点について、以下に示す各種方法が提案されているが、これらの要求特性の全てを満足する保護層はいまだ実現されてはおらず、有機EL素子多色発光、フルカラー化の大きな課題となっている。

【0030】先ず、保護層の形成法には乾式法(スパッタ法、蒸着法、プラズマ法等)と湿式法(スピコート法、ロールコート法、キャスト法等)が考えられる。しかし前者の方法ではシリカ、アルミナ、チタン等に代表される無機材料からなる薄膜(特開平7-104114号公報等)、またバリレン、ポリアミド等の高分子膜等が挙げられるが、色変換パターン層に対して、熱による色素への影響を防止し、且つ段差を均一に埋め、高平坦化することが難しく、またプロセス(生産性等)に難がある等、基本的な多くの問題がある。

【0031】これに対し、湿式法による成膜は数多く検討されており、この保護層用の材料は上記材料をはじめ、光硬化型樹脂および/または熱硬化型樹脂であり、イミド変性シリコーン樹脂(特開平5-134112号、特開平7-218717号、特開平7-306311号公報等)、無機金属化合物(TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等)をアクリル、ポリイミド、シリコーン樹脂等中に分散させたもの(特開平5-119306号、特開平7-104114号公報等)、紫外線硬化型樹脂としてのエポキシ変性アクリレート樹脂(特開平7-48424号公報)、アクリレートモノマー/オリゴマー/ポリマーの反応性ビニル基を有する樹脂、レジスト樹脂(特開平6-300910号、特開平7-128519号、特開平8-279394号、特開平9-330793号公報等)、ゾルーゲル法の無機化合物(月刊ディスプレイ1997年、第3巻、第7号に記載、特開平8-27934号等公報)、フッ素系樹脂(特開平5-36475号、特開平9-330793号等公報)などが挙

げられ、また保護層の構成として色変換パターン層の上に絶縁性無機酸化膜を形成し、更に有機高分子からなる公知の保護膜を形成する方法も提案されている(特開平8-279394号公報)。しかし色変換パターン層上に直接無機膜を形成することは上述したように熱衝撃等による色素へのダメージとともに機械的応力がかかり、パターンの変形を生じる可能性がある。更に、有機高分子材料からなる保護層を順次設けることは熱または光がさらに加わることで、さらなる色素へのダメージを与えることになり、製造工程的にも多くの課題を含むことになる。

【0032】また、通常の液晶表示用やイメージセンサー等のカラーフィルターの保護膜用の材料として、代表的な光硬化型または熱硬化型あるいは併用型の(メタ)アクリレート系およびエポキシ等の変性型樹脂では、極性反応性ビニル基を有し、また開始剤から発生するラジカル種やイオン種によって、変換色素に対して失活等への影響がある。即ち、用いられる蛍光色素は、光、とりわけ強い紫外線光の照射によって、2量体化し、発色団の π 共役が切断され、色素本来の蛍光への色変換が阻害されることがある。このため、色変換膜の保護層に、光硬化型の樹脂、特に紫外線硬化型の樹脂を使用する場合、蛍光材料(色変換色素)へ悪影響を与えることがあり、成分、反応機構、紫外線強度を考慮する必要がある。

【0033】さらに、200℃を超える高温で硬化するようなポリイミドをはじめとする高温硬化樹脂の使用は、色変換パターン層の蛍光色素とマトリクス材料との兼ね合いから、熱により色変換特性が低下する。特性を保持するためには200℃以下での成膜が望ましく、200℃を超える高温で硬化するようなポリイミドをはじめとする高温硬化型樹脂の使用は、大きな問題を含んでいる。

【0034】さらにまた、蛍光体は光硬化型あるいは熱硬化型樹脂のモノマー成分や溶剤によっても侵食されるため、これらによっても解像度の低下、色変換効率の低下等の不都合を生じる。

【0035】一方、カラーフィルターの代表的なコート方法のゾルゲル法(月刊ディスプレイ1997年、第3巻、第7号、第119頁等)を使用して、 $-Si-O-Si-$ 結合で立体的に架橋させた無機材料(ストレートシリコン樹脂)をコートする方法は、優れた耐熱性、耐候性、耐溶剤性、高硬度といった利点を有する。そのため、耐熱性が一般の有機樹脂に比べて格段に優れている。また、耐環境性においても、変色、チョーキングなどの塗膜の分解劣化の傾向が有機樹脂に比べ非常に少ない。さらに、優れた撥水性、耐湿性、耐水性も示す。かかるストレートシリコン樹脂は、有効成分がシリコンのみからなるもので、他のシリコン製品と同様に $-Si-O-Si-$ 結合を主鎖とし、メチル基など

のアルキル基、フェニル基などの芳香族基を側鎖に持つが、硬化後は非常に架橋密度の高い、三次元架橋構造を形成し、固い皮膜を形成する等の利点を有する。しかしながら、この方法では、サブミクロンオーダーの膜厚しかコートできず、厚さ数 μm もの蛍光体層をコートしてもその段差を埋めることができないために、均一で平滑な保護層の形成を行うことができない。粘度を上げたり、重ね塗りすることで、厚い膜を塗布成膜した場合には、応力変性に弱くなり、クラック等の破壊が発生し、パターンに悪影響を及ぼすことになる。更に、この方法は、完全硬化に240℃以上の焼成が必要であり、このような高温では蛍光材料を失活させるという不具合がある。

【0036】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、保護層を色変換パターン層上に形成するには多くの制約があり、色変換カラーフィルターの保護層は蛍光材料の特性を低下させず、また保護層自体に異物の混入や膜の表面欠陥、突起がないことが不可欠である。これらがある

と、ダークスポットと称する、表示欠陥を起こすことになる。いずれにしても、蛍光材料の特性の低下や表示欠陥を全く伴わない保護層の材料や構成はいまだ見出されていないのが現状である。

【0037】本発明は上述の問題に鑑みてなされたものであり、表示素子用/イメージセンサー用をはじめ、特に高性能な多色発光表示素子としてのカラーフィルター用の保護層として、透明性、密着性、耐熱・水・薬品性、高硬度性、平滑性、後工程での生産に優れ、しかも色変換パターン層への影響のない保護層を有するカラーフィルターおよびこれを具備する有機多色発光表示素子を提供することを目的とする。

【0038】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記多くの課題を解決するために、カラーフィルターにおける変換特性と有機発光EL素子の寿命安定性に悪影響を及ぼすことがないカラーフィルター用保護層について鋭意研究した結果、かかる保護層として、特定の重合性化合物と、特定の金属含有化合物とからなる重合生成物を用いることにより、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0039】即ち、本発明のカラーフィルターは、透明な支持基板と、該支持基板上に配置され、色素を含有する樹脂膜をパターン化して形成されたパターン層と、該支持基板および該パターン層を被覆して、透明かつ平坦に成膜された保護層と、該保護層上に形成された透明電極とを備えたカラーフィルターにおいて、前記保護層が、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有する放射線および/または熱重合性のモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーを含む重合性成分(a)と、金属原子との間で形成された炭素数1~18のアルコキシ

ド、フェノキシド、アシレートまたはキレートからなる金属含有化合物(b)とが混合され湿式法で成膜された後、放射線および/または熱による架橋型重合反応により形成されてなることを特徴とするものである。

【0040】前記放射線および/または熱重合性モノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーは、好ましくは(メタ)アクリロイル基(メタクロイル基またはアクリロイル基)を有し、また前記金属原子は、好ましくはAl、Zr、Si、In、Zn、Ni、TiおよびCuからなる群から選ばれる。また、前記金属含有化合物(b)は、好ましくは前記放射線および/または熱重合性モノマー、オリゴマーおよび/またはポリマー100重量部に対して1~100重量部の範囲内で含まれる。さらに、前記保護層は、ガラス転移温度が140℃以上、膜厚が15μm以下、表面の平坦化の凹凸が0.2μm以下であることが好ましい。

【0041】前記パターン層に含まれる色素の少なくとも一部は、好ましくは色変換機能を有する色素からなる。

【0042】また、本発明は、カラーフィルター上に、電荷を注入することにより発光する有機発光層を配設する有機エレクトロルミネッセンス素子を備え、該カラーフィルターが前記有機発光層からの発光により多色発光する有機多色発光表示素子において、該カラーフィルターとして本発明のカラーフィルターを具備することを特徴とするものである。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に基づき実施の具体的形態につき説明する。図1は、透明支持基板1上に赤、緑、青の染料または顔料からなる色分解パターン層2を形成し、次いで保護層4と透明電極3とを順次形成した、本発明の一実施の形態に係るカラーフィルターの断面図である。また、図2は、図1における色分解パターン層2の代わりに色変換パターン層2を形成せしめた他は同様にして得た、本発明の他の一実施形態に係るカラーフィルターの断面図である。さらに、図3は、図2に示す色変換パターン層2と透明支持基板1のみの断面図である。さらにまた、図4は、上記カラーフィルター上に有機EL発光素子を積層した色変換方式の有機EL表示デバイスの断面図の一例を示す。図4中、5は有機EL素子用有機積層膜であり、下から正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層の順に積層されており、その上に陰極電極6が設置されている。透明電極3と保護層4との間にあるバシペーション膜7は単層コートの場合には不要である。尚、図1に示す色分解パターン層とは、例えば、有機発光層からの発光色と色純度を揃えるためのカラーフィルターのことであり、図2に示す色変換パターン層とは有機発光層からの光を吸収して発光し得る蛍光体層のことである。

【0044】本発明においては、透明な支持基板1とそ

の支持基板上面に配設した染料または顔料からなる色分解または色変換パターン層2上に、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を含有する放射線重合性(紫外線または可視重合等)および/または熱重合性を有するモノマー、オリゴマーおよびポリマー成分を含有する重合性成分(a)と、金属原子との間で形成された炭素数1~18のアルコキシド、フェノキシド、アシレートまたはキレートからなる金属含有化合物(b)とが混合され湿式法で成膜され、しかる後、放射線により、または熱により、あるいは両者により架橋型重合反応が行われ、保護層4が形成される。この保護層4の膜厚は、好ましくは15μm以下であり、より好ましくは1~13μmの厚さに塗布形成することにより、上記課題を良好に解決することができる。

【0045】前記放射線および/または熱重合性モノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーが親水性を示す水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を含有することにより、パターン層2、特に色変換パターン層2に対し不可侵の溶剤、代表的には水またはアルコール系溶剤に可溶となり、成膜可能となる。また、これらと同じく当該溶剤系に可溶で上記重合性成分(a)の水酸基、カルボキシル基またはアミノ基に対して脱アルコール縮合または水素結合の形成により高分子官能基と架橋反応作用をおこす、上記金属含有化合物(b)を重合性成分(a)と混合することで、その後の熱重合反応において、末端反応基、好ましくは(メタ)アクリロイル基を重合反応させる。好ましくは、光反応による末端反応基同士を先ず反応させ、その後、好ましくは80~160℃、より好ましくは85~150℃、さらに好ましくは90~130℃の熱を加え、上記金属含有化合物(b)によりさらに架橋反応させる。これにより膜の特性が一段と優れるとともに、支持基板1とパターン層2との密着性が向上する。

【0046】上述のように、重合性成分(a)の官能基(水酸基、カルボキシル基またはアミノ基)と上記の金属含有化合物(b)のアルコキシド、フェノキシド、アシレート、キレートと脱アルコール縮合反応による架橋反応を併用することにより、保護層として要求される色素パターン層に対する不可侵が達成され、光学的、化学的、物理的、機械的耐性に加え、後工程における製造に耐える優れた保護層を得ることができる。

【0047】上記水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有するモノマー成分としては、ビニルアルコール、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレート等の多価アルコールと(メタ)アクリル酸のエステル、フマル酸、マレイン酸のエステル等の重合物、ビスフェノールAタイプまたはノボラックタイプからなるエポキシ系樹脂等が

挙げられる。

【0048】以下に、本発明に使用可能な活性な官能基を有し、且つ末端に（メタ）アクリロイル基を有する放射線および/または熱重合可能な化合物の一例を示す。

単官能化合物

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート

2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート

ϵ -カプロラクトン- β -ヒドロキシエチルアクリレート

ポリカプロラクトンアクリレート

N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート

N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

N, N-ジメチルアクリルアミド

商品名：M-5300、5400、5600、5700等

（東亜合成（株）製）アロニックスシリーズ

M-5300、5400、5600、5700等

【0049】2官能化合物

ポリウレタンジアクリレート

商品名：M-215（東亜合成（株）製）

ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型エポキシジアクリレート

ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート
脂環型エポキシジアクリレート

エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート

ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート

フタル酸ジグリシジルエステルジアクリレート

末端水酸基含有ポリブタジエンエポキシ付加物

（ブロム化）ビスフェノールA型のエポキシジアクリレートおよびノボラック型のポリマー 商品名：リボキシシリーズ（昭和高分子（株））等

【0050】3官能以上の化合物

ペンタエリスリトールトリアクリレート

トリメチロールプロパン、プロピレンオキサイド付加物トリアクリレート

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

グリセロールポリグリシジルエーテルポリアクリレート

商品名：カラヤッドPET-30、-1040（日本化薬（株）製）およびビームセットEM-90（荒川化学（株）製）等

【0051】これらの化合物は単独若しくは混合して使用可能であり、混合した方が一般に膜特性としては良好である。さらに他のモノマー、オリゴマー等とも併用してもよい。また、これらを重合または共重合させ、末端反応基を有するオリゴマー、またはポリマーとして用いてもよい。

【0052】上述したように、従来の放射線重合型における極性モノマーは色素パターン層の色素を侵すが、本

発明に係る官能基（水酸基、カルボキシル基またはアミノ基）が導入されることで、色変換パターン層に用いられる蛍光色素に対しても化学的に影響しないことがわかった。

【0053】更に、放射線および/または熱重合性成分（a）としては、カチオン重合型の水酸基含有エポキシ化合物やチオール化合物も有効である。

【0054】ここで、上記重合性成分（a）中における水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有するモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマー成分は、好ましくは10～80重量%、より好ましくは20～70重量%の範囲内とする。

【0055】上記官能基を有する重合性成分（a）を用いる場合、これら成分は色素パターン層の色素を侵すことのない水やアルコール系の溶剤または混合溶剤等に容易に溶解し、塗布が可能で良好な成膜性を示す。しかし、これら成分が80重量%を超えると上記親水性官能基が残基として多く残り、当該官能基で架橋させても残基として過剰となる。この結果、保護膜の親水性が高く、耐性等に悪影響を及ぼすことになる。また、逆に10重量%未満の場合は、重合性成分（a）の溶解度が色素パターン層に影響しない溶剤系に対して極めて低下する。また、金属含有化合物（b）と当該官能基との架橋効果も低減してしまう。よって、本発明に係る金属含有化合物（b）と併用しても、所定の保護膜特性が得られない。

【0056】次に、架橋剤として作用する金属アルコキシド、フェノキシド、アシレートまたはキレートからなる金属含有化合物（b）について説明する。中心金属としては、Al、Ti、Si、Zr、In、Zn、NiおよびCu等が挙げられる。これらはいずれも従来法により容易にアルコキシド、フェノキシド、アシレートまたはキレート化することができる。これらの化合物は、水分や高分子中に活性水素原子を有する基、特に水酸基、カルボキシル基またはアミノ基とエステル交換による縮合化して、架橋形成を行う。特に、金属アルコキシドは激しい加水分解性を示し、置換アルキル、アリール基の炭素数が大きくなるに従い、反応速度は遅くなり、tert>sec>nの順に変化する。また、フェノキシドは一般にアルコキシドより反応速度は遅くなく、更にアセト酢酸エチル、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル等のジケトン、ケトエステル等によりキレート化合物を形成することで、その反応性を制御できる。上記重合性成分（a）の架橋剤としては、上述のいずれの金属のアルコキシド、フェノキシド、アシレート、キレート化合物も適することができるが、特に好適なものとしては、金属アルコキシド、フェノキシド等では金属がTi、Al、Zr、Cuで、かつ炭素数は2～6のものが好ましく、あるいはその複合化合物が挙げられる。

【0057】また、キレート化合物としてはジイソプロポ

キシチタンビス(アセチルアセトネート)またはSi、Zrの同キレート、ジノルマルブトキシチタンビス(エチルアセトアセトネート)またはInの同キレート等が挙げられる。

【0058】末端反応基、特に(メタ)アクリロイル基を有する放射線および/または熱重合性モノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーの重合を開始させるには、光等により直接励起させる方法と、間接的に重合開始剤を使用してフリーラジカルを発生させる方法がある。本発明では、どちらの方法も有効であるが、重合開始剤を添加する方法が保護層として安定である。重合開始剤としてはカルボニル化合物に代表される分解型をはじめ、水素引き抜き型、開環型、イオン型等があり、更に、促進剤を併用して反応性を上げることでもでき、さらにこれらを複合して、反応性をコントロールでき、上述のラジカル種などが色素に悪影響を及ぼすことから適正な組み合わせを適宜選択する。かかる開始剤の濃度は、重合性成分(a)に対して約5重量%以下で使用する

ことが有効であることがわかった。

【0059】本発明において使用し得る開始剤を商品名で例示すると、

チバガイギー社(株)製:イルガーキュアー184、651、1173、500、1000、907、369、1700等

日本化薬社(株)製:CTX、DETX-S、BP-100、BMS、2-EAQ、DMBI等

精工化学(株)製:セイクオールZ、BZ、BEE、BIP、BI等

等、多くの組み合わせが可能であり、上記開始剤に限定されるものではない。

【0060】上記金属含有化合物(b)は、本発明に係るモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマー100重量部に対して、好ましくは1~100重量部であり、より好ましくは10~95重量部で使用する。金属アルコキシド化合物が多くなると色素パターン層上でクラックが発生し、一方少ないと架橋密度が低下して、膜の耐性が低下する。

【0061】重合性成分(a)と金属含有化合物(b)との混合組成物をパターン層2上に塗布する際に用いる溶剤としては、色素を侵食しない、水またはアルコール系溶剤(例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、nまたはイソブタノール等)またはこれらの混合溶剤が挙げられる。目的の膜厚と平滑性を得るために濃度をコントロールして当該混合組成物を溶解させる。塗布方法としてはスピンコート法、ロールコート法、ディッピング法等を使用でき、あるいはこれらを併用することもできる。これらにより、均一且つ高平坦な膜が得られる。

【0062】その後、放射線照射(電子線硬化、紫外線硬化または可視硬化等)または熱硬化により、あるいは

双方による硬化により重合性成分の末端基、特に(メタ)アクリロイル基の重合により、重合反応を起こさせる。好ましい重合方法は照射量を制御した紫外線硬化である。その後、重合性成分(a)の官能基(水酸基、カルボキシル基、またはアミノ基)と上記金属含有化合物(b)とを、前記好適範囲内の熱を加えることにより、架橋反応させる。

【0063】保護層4の膜厚は、好ましくは15μm以下、より好ましくは1~13μmで、表面凹凸が0.2μm以下の平滑で、透明で、しかもガラス転移温度が140℃以上の膜となる。その結果、化学的、物理的、機械的強度があり(鉛筆硬度試験:4H以上)、かつガスバリア性に優れた高分子-無機複合材料からなるハイブリットな保護層を作製することによって、目的とする優れた保護層が得られる。

【0064】また、本発明に係る保護膜中に紫外線吸収剤、レベリング剤等を添加してもよく、更に、該保護層上にSiO₂、SiO、Al₂O₃等の光学的に影響のない無機膜をスパッタ法にて300nm以下のパシベーション薄膜7として形成してもよい。しかる後、本発明に係る保護膜上に透明電極3をスパッタ法で形成することにより、高品質なカラーフィルターが得られる。これは、十分に実用に耐えることが分かった。

【0065】特に、色変換パターン層を用いる色変換方式のカラーフィルターにおいては、本発明に係る保護層によって、色変換膜からの脱ガスの発生による有機EL素子の劣化の抑制や、有機溶剤に対するバリア性を持たせることも可能である。有機EL素子(陽極、有機層、陰極)形成工程時に、カラーフィルター材料を、水分やモノマー等の低分子化合物より保護したり、経時変化や素子駆動時の熱によってカラーフィルター等から発生する水分、酸素、モノマー、その他の低分子量成分を遮断し、本発明のカラーフィルターの保護層上に形成される有機EL素子が長期にわたって安定して駆動することを可能にする。

【0066】本発明によって、カラーフィルターの色変換機能が維持され、かつ色段差の平坦化を最小限の膜厚の結合層にて達成でき、有機EL素子を形成するプロセスにおけるダメージが少なく、また視野角特性の高い多色発光表示素子が得られる。

【0067】本発明における保護層用の材料としては、成膜が可能で透明性(400~700nmの範囲で透過率50%以上)と、後工程および素子駆動時の熱に対する耐熱性があれば、特に制限はない。

【0068】図1および図2は、夫々本発明の保護層により表面を保護した色分解方式および色変換方式のカラーフィルターの断面図であり、色変換式のカラーフィルターではガラス基板等の支持基板1上に赤色色素層、緑色色素層、青色色素層が平面上に配設される。各色素層の形成法に関しては特に制限はなく、例えばフォトリソ

グラフィー、ミセル電解法、スクリーン印刷法等が利用できる。

【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。以下に発光パネル作製実施例を示す。なお、本実施例において有機EL層の材料としては、一例として、陽極にインジウム錫酸化物（ITO）を、有機発光層としては銅フタロシアニン（CuPc）、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル（ α -NPD）、4, 4'-ビス（2, 2-ジフェニルビニル）ピフェニル（DPVBI）、アルミキレート（Alq）を用いたが、有機EL層の材料としてはこの限りではない。

【0070】実施例1

色変換フィルター形成

ガラス透明基板上に、カラーフィルターブルー材料（富士ハントエレクトロニクステクノロジー製：カラーモザ

グリセロールポリグリシジルエーテルポリアクリレート （ナガセ化成（株）製 デナコールDA-314）	30重量%
イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート （東亜合成（株）製 アロニックスM-215）	15重量%
ネオペンチルグリコールジアクリレート	5重量%
2-ヒドロ-2-フェノキシプロピルアクリレート （東亜合成（株）製 アロニックスM-5700）	7重量%
開始剤 イルガーキュアー1174（チバガイギー（株）製）	1.8重量%
セイクオール-BBI（精工化学（株）製）	1.2重量%
チタンテトラノールマルブトキド「TBT」（日本曹達（株）製）	40重量%

以上の光重合型高分子誘導体組成物を、イソプロピルアルコール65重量部、水35重量部の混合溶剤で固形分60重量%に希釈し、スピンコーターによって、上記形成したパターン層上に塗布し、高圧水銀灯を用いて500mJ/cm²のエネルギーで照射し、その後、100℃のオーブンで30分間加熱乾燥して、硬化させて保護層を形成した。

【0072】その後、スパッタ法でITOの透明電極3を形成して色変換カラーフィルターを得た。次いで、多色発光表示素子を得るために以下のようにして有機EL層を形成した。

【0073】有機EL層（陽極、有機層、陰極）の形成
図4は、本実施例において製作した有機EL層の層構成概略図（断面図）である。色変換カラーフィルター上面に形成した有機EL層は正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極の5層構成とした。

【0074】まず、図2のパターン層上に形成した保護層の上面にスパッタ法にて透明電極（ITO）を全面成膜した。パターンニングはITO上にレジスト剤（東京応化製：OFPR-800）を塗布した後、0.096mmライン、0.11mmピッチのラインパターンが得られるマスクを下地変換層のパターンに位置合わせした上で200mJ/cm²（365nm）で露光し、現像液

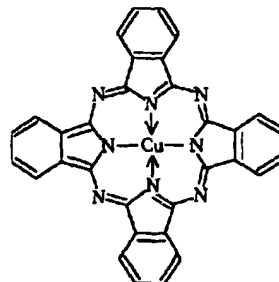
イクCB-7001）をスピンコート法にて塗布後、フォトリソグラフ法によりパターンニングを実施し、青色変換パターン層の0.1mmライン、0.33mmピッチ、膜厚5 μ mのラインパターンを得た。次いで、クマリン6（アルドリッチ製）を分散させたアルカリ可溶性ネガ型レジストをスピンコート法にて塗布後、フォトリソグラフ法を用いて基板上パターンニングし、150℃で加熱して緑色変換パターン層の0.1mmライン、0.33mmピッチ、膜厚10 μ mのラインパターンを得た。更に、ローダミン6G（アルドリッチ製）を分散させたアルカリ可溶性ネガ型レジストをスピンコート法にて塗布後、フォトリソグラフ法を用いて基板上パターンニングし、120℃で加熱して赤色変換パターン層の0.1mmライン、0.33mmピッチ、膜厚15 μ mのラインパターンを得た。

【0071】保護層の作製

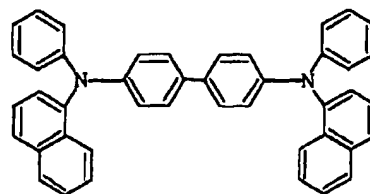
保護層の塗布液として、

（東京応化製：NMD-3）により前記のITOラインパターンを得た。

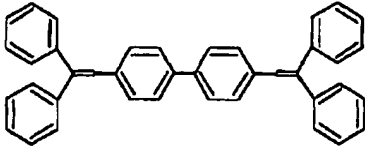
【0075】次いで、基板を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層と真空を破らずに順次成膜した。成膜に際して真空槽内圧は1 $\times 10^{-4}$ Paまで減圧した。正孔注入層は次式、



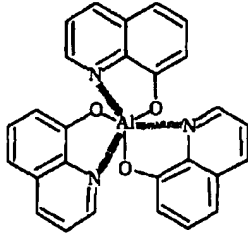
で表される銅フタロシアニン（CuPc）を100nm積層した。正孔輸送層は次式、



で表される 4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (α -NPD) を 20 nm 積層した。発光層は次式、



で表される 4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニルピリル) ビフェニル (DPVBi) を 30 nm 積層した。電子注入層は次式、



で表されるアルミキレート (Alq) を 20 nm 積層し

グリセロールポリグリシジルエーテルポリアクリレート (ナガセ化成 (株) 製 デナコール DA-314)	35 重量%
ペンタエリスリトールトリアクリレート (東亜合成 (株) 製 アロニックス M-305)	10 重量%
DPHA (日本化薬 (株) KAYARAD DPHA)	10 重量%
2-ヒドロ-2-フェノキシプロピルアクリレート (東亜合成 (株) 製 アロニックス M-5700)	10 重量%
開始剤 イルガーキュア-651 (チバガイギー (株) 製)	1 重量%
KAYACURE 2-EAQ (日本化薬 (株) 製)	1 重量%
セイクオール-BBI (精工化学 (株) 製)	1 重量%
テトラ- <i>i</i> -プロポキドチタン「TPT」 (日本曹達 (株) 製)	32 重量%

以上の光重合型高分子誘導体組成物を、イソプロピルアルコール 65 重量部、水 35 重量部の混合溶剤で固形分 60 重量%に希釈したものを、スピンコーターによって、実施例 1 で形成したパターン層上に塗布し、高圧水銀灯を用いて 500 mJ/cm² のエネルギーで照射し、その後、100℃のオーブンで 30 分間加熱乾燥し

イソシアヌル酸 E O 変性ジアクリレート (東亜合成 (株) 製 アロニックス M-215)	35 重量%
オリゴエステルポリアクリレート (東亜合成 (株) 製 アロニックス M-8030)	15 重量%
フタル酸エポキシアクリレート (ナガセ化成 (株) 製 デナコール DA-721)	10 重量%
開始剤 イルガーキュア-1174 (チバガイギー (株) 製)	1 重量%
セイクオール-BBI (精工化学 (株) 製)	1 重量%
KAYACURE 2-EAQ (日本化薬 (株) 製)	1 重量%
ジルコンテトライソプロポキド化合物	32 重量%

以上の光重合型高分子誘導体組成物を、イソプロピルアルコール 65 重量部、水 35 重量部の混合溶剤で固形分 60 重量%に希釈したものを、スピンコーターによって、実施例 1 で形成したパターン層上に塗布し、高圧

た。

【0076】この後、この基板を真空槽から取り出し、新たに抵抗加熱蒸着装置内に装着した後、陰極として陽極と直交する方向に Mg/Ag (10:1 の重量比率) を 200 nm 形成した。

【0077】実施例 2

保護層の塗布液として、実施例 1 における光重合型高分子誘導体組成物中の架橋性金属含有化合物を、TBT 40 重量%に代えてジ-*n*-ブトキシ-ビス (トリエタノールアミナト) チタン化合物「TAT」 (日本曹達 (株) 製) 40 重量%として得た混合高分子組成物を実施例 1 と同様の溶剤に希釈したものを、これを実施例 1 で形成したパターン層上に塗布し、硬化させて保護膜を得た。その後、同様の処理により色変換カラーフィルターを得るとともに多色発光有機 EL 表示素子を作製した。

【0078】実施例 3

実施例 1 における保護層の塗布液に代えて、

て、硬化させて保護層を形成した。その後、実施例 1 と同様の工程で色変換カラーフィルターおよび多色発光有機 EL 表示素子を得た。

【0079】実施例 4

実施例 1 における保護層用塗布液に代えて、

水銀灯を用いて 500 mJ/cm² のエネルギーで照射し、その後、120℃のオーブンで 30 分間加熱乾燥して、硬化させて保護層を形成した。その後、実施例 1 と同様の工程で色変換カラーフィルターおよび多色発光有

機E.L表示素子を得た。

【0080】以上の実施例で形成した保護層は、いずれも、耐熱温度が140℃以上で、表面の凹凸が0.2μmの平滑な膜であり、また色素ラインパターンを侵食することのない良好な保護層であった。かかる保護層の耐熱温度としては、Tgが一つの目安となる。

【0081】比較例1

実施例1における保護層に代えて、パターン層上に、紫外線硬化型多官能アクリレート系オリゴマー等からなるハードコート剤（日本化薬製：KAYARADM-010）をスピンコート法で塗布し、500mJ/cm²（365nm）の光量で露光し、更に80℃でベークを行うことにより保護層を得た。

【0082】以下、実施例1と同様の方法で保護層の上面へ透明電極を形成して、カラーフィルターを得た。更に有機EL素子（陽極、有機層、陰極）を形成した。

【0083】比較例2

実施例1における保護層に代えて、パターン層上に、多官能ウレタンアクリレート系の光硬化型樹脂（荒川化学工業製：EM-90）95重量部と重合開始剤（チバ・スペシャルケミカル製：イルガキュア184）5重量部とを加えて溶解させた溶液を塗布し、1500mJ/cm²（365nm）の光量で露光し、更に80℃で加熱することにより保護層を得た。

【0084】以下、実施例1と同様の方法で保護層の上面へ透明電極を形成して、カラーフィルターを得た。更に有機EL素子（陽極、有機層、陰極）を形成した。

【0085】比較例3

実施例1における保護層に代えて、パターン層上に、従来より高平坦化透明保護膜として使用されている2液エポキシ系樹脂からなる熱硬化型保護剤（日立化成（株）製：HP-1009）をスピンコート条件700rpm/10secで塗布後、プリベーク（80℃/2分+100℃/2分）の後、ポストベーク200℃/1時間をオープン中に行って乾燥させることにより保護層を得た。

【0086】以下、実施例1と同様の方法で保護層の上面へ透明電極を形成して、カラーフィルターを得た。更に有機EL素子（陽極、有機層、陰極）を形成した。

【0087】比較例4

実施例1における保護層に代えて、パターン層上に、SIO₂を主成分とした無機化合物を複合化した無機コーティング剤（日産化学（株）製）をスピンコート法で塗布し、80℃、5分の乾燥の後、150℃、1時間の焼成をオープン中に行うことにより、保護膜を得た。

【0088】以下、実施例1と同様の方法で保護層の上面へ透明電極を形成して、カラーフィルターを得た。更に有機EL素子（陽極、有機層、陰極）を形成した。

【0089】評価

上記8素子（実施例1～4、比較例1～4）の評価結果を下記の表1にまとめて示す。尚、各項目の評価方法および結果は、表1の後に説明する。

【0090】

【表1】

	保護層 膜厚(μm)	平滑性	透明電極の 断線状況	エンピツ 硬度	ハクリ 試験	素子寿命	蛍光材料 への影響
実施例1	10	<±0.2μm	○	6H	○	○	○
実施例2	10	<±0.2μm	○	5H	○	○	○
実施例3	10	<±0.2μm	○	5H	○	○	○
実施例4	10	<±0.2μm	○	5H	○	○	○
比較例1	11	<±0.2μm	○	5H	×	×	×
比較例2	10	<±0.2μm	○	4H	×	△	△
比較例3	10	<±0.2μm	○	4H	○	×	×
比較例4	1	>±8μm	×	5H	○	○	○

注) 表中、○：良好、△：普通、×：不良

【0091】評価1：保護層膜厚

透明支持基板表面より保護層表面までの高さを保護層膜厚とした。本発明の保護層を用いることによって、10μm程度の膜厚で蛍光材料の保護層を形成することができた。

【0092】評価2：平滑性（フィルター段差）

色変換フィルター上へ形成した保護膜表面の段差を表面粗さ計（日本真空技術製：DEK TAK IIA）にて評価した。本発明による保護層によれば、成膜後の保護層の高さ分布（表面凹凸）は±0.2μm以内と良好で、透明電極の断線や短絡といったパターン不良は見られな

かった。

【0093】無機コーティング剤の場合（比較例4）では、保護層の膜厚は約1 μ mで、段差を埋めるレベリングがなされず、フィルターの段差は±8 μ m以上であった。この場合、その上面に成膜した透明電極のパターンが段差面で断線や短絡という不具合を発生したため、実用化には不適當であると言える。

【0094】評価3：エンピツ硬度

JIS規格に基づくエンピツ硬度試験によって、エンピツ硬度を測定した。本発明においては、すべて5H以上10の硬度を有することが分かった。

【0095】評価4：ハクリ試験

JIS規格に基づくハクリ1mmのクロスハッチ試験法で、ガラス基板上に成膜した保護層の密着性を評価した。9点以上のものを○とした。本発明における保護層の密着性は良好であった。

【0096】評価5：素子寿命

図5は、実施例1～3および比較例2におけるダークスポットサイズの経時変化をプロットしたものである。素子を窒素気流下で保存し、発光部（2mm \square ）内のダークスポットの成長の様子を光学顕微鏡にて観察した。本発明における保護層は、元々含まれるかあるいは素子駆動時の熱によって蛍光材料や結合層より発生する、水分またはモノマー等の有機EL素子を劣化させる成分を遮断し、ダークスポット成長を抑制する効果があることが確認された。

【0097】評価6：蛍光材料への影響

実施例1～4および比較例1～4の各素子を窒素気流下で保存し、単色発光した際のCIE色座標の変化にて評価した。実施例1～4では、本発明における保護層にて30蛍光材料が保護されることにより、蛍光材料は有機EL素子形成後に安定して機能していることが確認された。

【0098】

【発明の効果】以上、本発明のカラーフィルターによれば、(i)蛍光体層のパターン侵食や機能性の失活を起こさないこと、(ii)蛍光体層の段差を埋めることがで

き、視野角特性を良好に保つために、できるだけ薄い膜厚（数 μ m程度）の成膜が可能なこと、(iii)光透過性がよいこと、(iv)耐熱性があること、(v)表面が平滑であること、(vi)パターン層および基板との密着性が良好であること、(vii)耐薬品性に優れていること、(viii)防湿性に優れていること、(ix)残留モノマーや溶剤などの脱ガスがないこと、(x)ある程度の機械的強度を備えていること、(xi)膜に異物の突起がないこと、(xii)後の製造工程に耐えることという課題をすべて解決することができる。これによって、優れた色変換特性による高輝度で高効率な発色と、長期にわたって安定した発光とが得られ、優れた有機多色発光表示素子を安価に、かつ容易に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶表示デバイス等をはじめとする色分解パターン層を有する本発明のカラーフィルターの一例を示す断面概略図である。

【図2】色変換パターン層を有する本発明の色変換式のカラーフィルターの一例を示す断面概略図である。

20 【図3】図2に示すカラーフィルターの支持基板と色変換パターン層のみの断面概略図である。

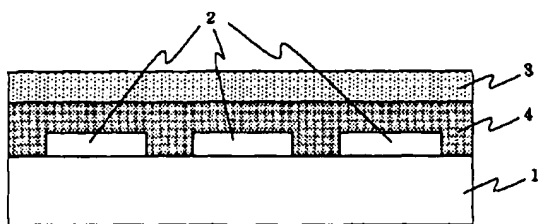
【図4】本発明のカラーフィルターを具備する有機多色発光EL表示素子の一例を示す断面概略図である。

【図5】実施例1～3および比較例2に示したカラー表示素子において窒素気流下で保存した際の発光部ダークスポットの成長の様子を示すグラフである。

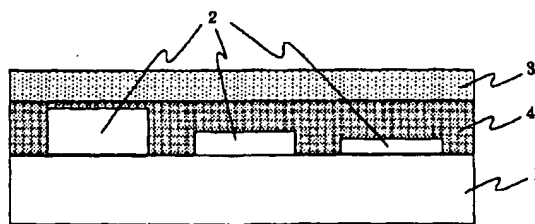
【符号の説明】

- 1 支持基板（ガラス）
- 2 パターン層
- 3 透明電極
- 4 保護層
- 5 有機EL用有機積層膜（正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層）
- 6 陰極電極
- 7 パシベーション膜

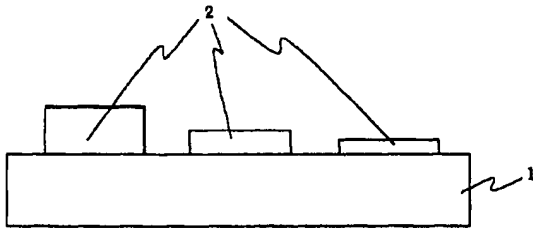
【図1】



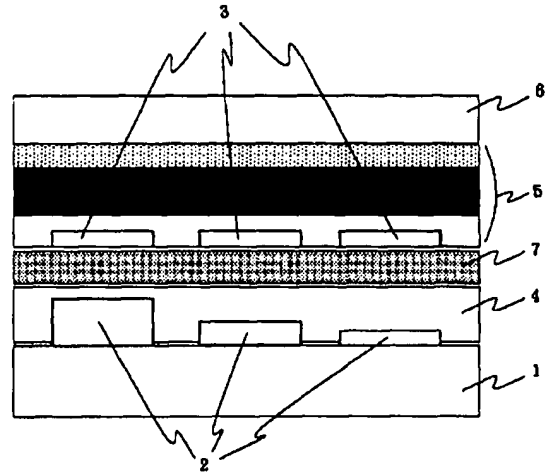
【図2】



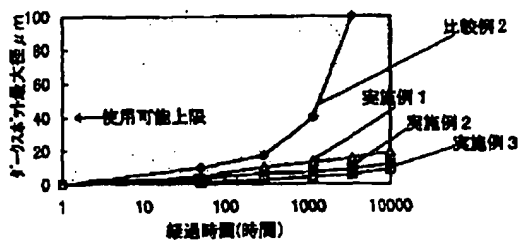
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 川口 剛司
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内

Fターム(参考) 2H048 BA45 BB02 BB10 BB28 BB37
BB41
3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB17
AB18 BB00 BB06 CA01 CB01
DA00 DB03 EB00 FA01